

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-131807

(43)Date of publication of application : 30.04.2004

(51)Int.Cl. C23C 18/20
C23C 18/28

(21)Application number : 2002-298067

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 10.10.2002

(72)Inventor : HIRAOKA MOTOKI

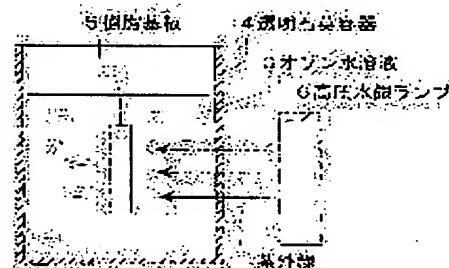
BESSHO TAKESHI

SHIBATA SHIGERU

(54) PRETREATMENT METHOD FOR ELECTROLESS PLATING WORKPIECE AND METHOD FOR MANUFACTURING PLATING COATED MEMBER**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a plating film having excellent adhesiveness by pretreatment of a short time without roughening the surface of a resin workpiece.

SOLUTION: The resin workpiece is brought into contact with a first solution containing ozone and is simultaneously irradiated with UV rays. The activation by the ozone water treatment and the activation by the UV treatment are synergistically acted and the plating film having the excellent strength of adhesion can be formed by the treatment of the short time. Also, the degradation in the strength of adhesion can be suppressed even when the treatment is performed for a long time.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-131807

(P2004-131807A)

(43) 公開日 平成16年4月30日 (2004. 4. 30)

(51) Int. Cl. ⁷

C 23 C 18/20

C 23 C 18/28

F 1

C 23 C 18/20

C 23 C 18/28

テーマコード (参考)

4 K 0 2 2

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願2002-298067 (P2002-298067)

(22) 出願日

平成14年10月10日 (2002. 10. 10)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

(72) 発明者 平岡 基記

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 別所 毅

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 柴田 茂

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム (参考) 4K022 AA13 BA14 BA16 BA32 CA06
CA07 CA12 DA01

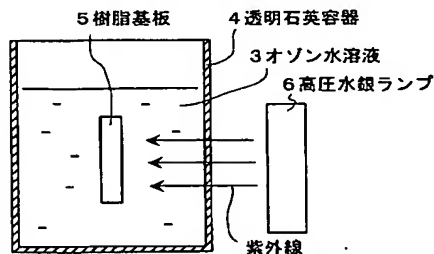
(54) 【発明の名称】 無電解めっき素材の前処理方法及びめっき被覆部材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】樹脂素材を粗面化することなく、短時間の前処理で付着性に優れためっき被膜を形成できるようにする。

【解決手段】樹脂素材をオゾンを含む第1溶液と接触させると同時に紫外線を照射する。
オゾン水処理による活性化と紫外線処理による活性化とが相乗的に作用し、短時間の処理によって付着強度に優れためっき被膜を形成することができ、また長時間処理した場合にも付着強度が低下するのを抑制できる。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

樹脂素材とオゾンを含む第 1 溶液とを接触させた状態で、該樹脂素材に紫外線を照射するオゾン溶液－紫外線照射処理工程を行うことを特徴とする無電解めっき素材の前処理方法。

【請求項 2】

前記オゾン溶液－紫外線照射処理工程後の前記樹脂素材とアルカリ成分を含む第 2 溶液とを接触させるアルカリ処理工程をさらに行う請求項 1 に記載の無電解めっき素材の前処理方法。

【請求項 3】

前記第 2 溶液には、さらに陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方が含まれている請求項 2 に記載の無電解めっき素材の前処理方法。

【請求項 4】

前記第 1 溶液は、有機又は無機の極性溶媒を溶媒とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の無電解めっき素材の前処理方法。

【請求項 5】

樹脂素材とオゾンを含む第 1 溶液とを接触させた状態で該樹脂素材に紫外線を照射するオゾン溶液－紫外線照射処理工程と、該オゾン溶液－紫外線照射処理工程後の該樹脂素材に無電解めっき処理を施す無電解めっき処理工程と、を含むことを特徴とするめっき被覆部材の製造方法。

【請求項 6】

前記オゾン溶液－紫外線照射処理工程と前記無電解めっき処理工程との間に、前記樹脂素材とアルカリ成分を含む第 2 溶液とを接触させるアルカリ処理工程をさらに含む請求項 5 に記載のめっき被覆部材の製造方法。

【請求項 7】

前記第 2 溶液には、さらに陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方が含まれている請求項 6 に記載のめっき被覆部材の製造方法。

【請求項 8】

前記第 1 溶液は、有機又は無機の極性溶媒を溶媒とする請求項 5 ～ 7 のいずれかに記載のめっき被覆部材の製造方法。

【請求項 9】

前記無電解めっき処理工程後の前記樹脂素材にさらに電解めっきを施す電解めっき処理工程を含む請求項 5 ～ 8 のいずれかに記載のめっき被覆部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、樹脂素材表面に無電解めっき処理を施してめっき被膜を形成する場合に、めっき被膜の付着性を向上させるために行う前処理方法及びめっき被覆部材の製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

樹脂素材に導電性や金属光沢を付与する方法として、無電解めっき処理が知られている。この無電解めっきとは、溶液中の金属イオンを化学的に還元析出させ、素材表面に金属被膜を形成する方法をいい、電力によって電解析出させる電気めっきと異なり樹脂などの絶縁体にも金属被膜を形成することができる。また金属被膜が形成された樹脂素材には電気めっきすることもでき、用途が拡大される。そのため、自動車部品、家電製品などの分野に用いられる樹脂素材に金属光沢を付与したり、導電性を付与したりする方法として、無電解めっき処理は広く用いられている。

【0003】

ところが、無電解めっき処理によって形成されためっき被膜は、被膜形成までに時間がか

10

20

30

40

50

かったり、被膜の樹脂素材に対する付着性が十分でないという問題がある。そのため、先ず樹脂素材に対して化学的エッチング処理を行って表面を粗面化し、その後無電解めっき処理する工程が一般に行われている。

【0004】

例えば特開平01-092377号公報には、樹脂素材をオゾンガスで前処理し、その後無電解めっき処理する方法が開示されている。同公報によれば、オゾンガスによって樹脂素材の不飽和結合が開裂して低分子化し、表面に化学組成の異なる分子が混在することになって平滑性が失われ粗面化する。したがって、無電解めっきによって形成された被膜が粗面にしっかり入りこみ容易に剥離しなくなる、と記載されている。

【0005】

また特開平08-092752号公報には、ポリオレフィンを樹脂素材とし、エッチングによる粗面化後にオゾン水に接触させ、その後カチオン系界面活性剤含有溶液で処理する方法が記載されている。

【0006】

上記した従来の技術では、樹脂素材を粗面化し、いわゆる投錨効果によってめっき被膜の付着性を高めている。しかしながら粗面化する方法では、樹脂素材の表面平滑度が低くなってしまふ。したがって意匠性の高い金属光沢を得るためには、めっき被膜を厚くしなければならず、工数が多大となるという不具合がある。

【0007】

またエッチングによって粗面化する方法では、クロム酸、硫酸などの毒劇物を用いる必要があり、廃液処理などに問題がある。さらに樹脂素材の表面平滑度が低くなるという問題も解決することができない。

【0008】

そこで特開平10-088361号公報あるいは特開平08-253869号公報には、樹脂素材に紫外線を照射し、その後に無電解めっき処理する方法が記載されている。紫外線の照射により樹脂素材表面が活性化され、活性化された樹脂素材表面の活性基がめっき材料である活性な金属粒子と化学的な結合を生じるため、付着性に優れためっき被膜を形成することができる。

【0009】

しかし紫外線を照射する方法では、樹脂素材表面を活性化させるために多大なエネルギーを必要とするため、光源からの熱線によって樹脂素材が変質する場合がある。

【0010】

さらにオゾンガスで処理する方法、あるいは紫外線を照射する方法のみでは、ポリプロピレン（PP）やエラストマーとPPを含むポリマーアロイなどからなる樹脂素材の活性化が困難であった。また処理時間が短すぎても長すぎてもめっき被膜の付着強度が低下することがわかっているが、その境界が不明瞭であり処理時間の設定が難しい。そして、めっき被膜の付着強度を確保できる処理時間は一般に長く生産性が低いので、より短時間で処理できるようにすることが望まれている。

【0011】

【特許文献1】特開平01-092377号

【特許文献2】特開平08-092752号

【特許文献3】特開平10-088361号

【特許文献4】特開平08-253869号

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、樹脂素材を粗面化することなく、短時間の前処理で付着性に優れためっき被膜を形成できるようにすることを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明の無電解めっき素材の前処理方法の特徴は、樹脂素材とオゾン

10

20

30

40

50

を含む第1溶液とを接触させた状態で、樹脂素材に紫外線を照射するオゾン溶液－紫外線照射処理工程を行うことにある。

【0014】

オゾン溶液－紫外線照射処理工程後の樹脂素材とアルカリ成分を含む第2溶液とを接触させるアルカリ処理工程をさらに行うことが望ましい。また2溶液には、さらに陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方が含まれていることが望ましい。そして第1溶液は、有機又は無機の極性溶媒を溶媒とすることが望ましい。

【0015】

また本発明のめっき被覆部材の製造方法の特徴は、樹脂素材とオゾンを含む第1溶液とを接触させた状態で樹脂素材に紫外線を照射するオゾン溶液－紫外線照射処理工程と、オゾン溶液－紫外線照射処理工程後の樹脂素材に無電解めっき処理を施す無電解めっき処理工程と、を含むことにある。

【0016】

オゾン溶液－紫外線照射処理工程と無電解めっき処理工程との間に、樹脂素材とアルカリ成分を含む第2溶液とを接触させるアルカリ処理工程をさらに含むことが望ましい。また第2溶液には、さらに陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方が含まれていることが望ましい。そして第1溶液は、有機又は無機の極性溶媒を溶媒とすることが望ましい。また、無電解めっき処理工程後の樹脂素材にさらに電解めっきを施す電解めっき処理工程を含むことが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明の無電解めっき素材の前処理方法では、樹脂素材とオゾンを含む第1溶液とを接触させた状態で、樹脂素材に紫外線を照射するオゾン溶液－紫外線照射処理工程を行っている。樹脂素材とオゾンを含む第1溶液とを接触させた状態で、樹脂素材に紫外線を照射することによって、第1溶液中のオゾンのみならず第1溶液から発生する酸素に紫外線が照射されることで生成する酸素ラジカルにより、樹脂素材表面が活性化される作用と、第1溶液中の溶媒が活性化した樹脂素材表面の活性基と結合して極性基を生成する作用と、紫外線照射により樹脂素材に与えられる過剰な熱を第1溶液へ逃がすことにより樹脂素材に与えられる熱ダメージを抑制する作用と、が相乗的に作用して、短時間の処理であっても樹脂素材の表面はきわめて活性が高くなり、付着性に優れたためっき被膜を形成することができる。またPPやエラストマーとPPを含むポリマーアロイなどからなる樹脂素材であっても、付着性に優れたためっき被膜を形成することができる。

【0018】

樹脂素材としては、ABS, AS, AAS, PS, EVA, PMMA, PBT, PET, PPS, PA, POM, PC, PP, PE, エラストマーとPPを含むポリマーアロイ、変成PPO, PTFE, ETFEなどの熱可塑性樹脂、あるいはフェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂からなるものを用いることができ、その形状は制限されない。

【0019】

第1溶液中のオゾン濃度は、樹脂素材表面の活性化に大きく影響を及ぼし、10ppm程度から活性化の効果がみられるが、100ppm以上とすればその活性化の効果が飛躍的に高まり、より短時間の処理が可能である。また濃度が低いと劣化の方が先行するので、オゾン濃度は高い方が好ましい。

【0020】

第1溶液は、通常は水を溶媒とするが、有機又は無機の極性溶媒を溶媒とすることが好ましい。これにより処理時間をさらに短縮することが可能となる。有機極性溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド、蟻酸、酢酸などの有機酸類、あるいはこれらを水やアルコール系溶媒と混合したものが例示される。また無機極性溶媒としては、硝酸、

塩酸、フッ化水素酸などの無機酸が例示される。

【0021】

照射される紫外線は、310nm以下の波長のものが好ましく、260nm以下、さらには150～200nm程度のものが望ましい。また紫外線照射量は、50mJ/cm²以上とすることが望ましい。このような紫外線を照射できる光源としては、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、エキシマレーザー、バリア放電ランプ、マイクロ波無電極放電ランプなどを用いることができる。

【0022】

樹脂素材をオゾンを含む第1溶液と接触させるには、樹脂素材表面に第1溶液をスプレーする方法、樹脂素材を第1溶液中に浸漬する方法などがある。樹脂素材を第1溶液中に浸漬する方法によれば、スプレーによる樹脂素材の第1溶液への接触に比べて第1溶液からオゾンが離脱し難いので好ましい。また紫外線を照射するには、樹脂素材をオゾンを含む第1溶液中に浸漬した状態で照射することが望ましい。このようにすれば、紫外線光源からの熱による樹脂素材の変形や劣化を抑制することができ、紫外線を長時間照射した場合にめっき被膜の付着性が低下するような不具合を防止することもできる。

【0023】

樹脂素材を第1溶液中に浸漬した状態で紫外線を照射するには、紫外線光源を第1溶液の中に入れた状態で照射してもよいし、第1溶液の液面上方から照射してもよい。また第1溶液の容器を透明石英など紫外線透過性の材料から形成したものとすれば、第1溶液の容器外部から照射することもできる。

【0024】

また樹脂素材を第1溶液と接触させた後に紫外線を照射する場合には、第1溶液との接触後1分間以内の短時間の間に紫外線を照射することが望ましい。この時間が長時間になると、オゾンと紫外線による相乗作用の発現が困難となり、短時間の処理ではめっき被膜の付着性が低下する場合がある。

【0025】

なおオゾン溶液－紫外線照射処理工程における処理温度は、原理的には高いほど反応速度が大きくなるが、温度が高くなるほど第1溶液中のオゾンの溶解度が低くなり、40℃を超える温度において第1溶液中のオゾン濃度を100ppm以上とするには、処理雰囲気は大気圧以上に加圧する必要がある、装置が大がかりなものとなる。したがって処理温度は、装置を大掛かりにしたくない場合には、室温程度で十分である。

【0026】

オゾン溶液－紫外線照射処理工程における第1溶液と樹脂素材との接触時間は、樹脂種によって異なるが、4～20分とするのが好ましい。4分未満では、オゾン濃度を100ppmとしてもオゾン処理による効果の発現が困難となり、20分を超えると樹脂素材の劣化が生じるようになる。

【0027】

またオゾン溶液－紫外線照射処理工程における紫外線の照射時間は、樹脂種によって異なるが4～15分とするのが好ましい。4分未満では紫外線照射による効果の発現が困難となり、15分を超えると熱によって樹脂素材の劣化が生じたり、めっき被膜の付着強度が低下する場合がある。

【0028】

本発明の無電解めっき素材の前処理方法では、オゾン溶液－紫外線照射処理工程後の樹脂素材とアルカリ成分を含む第2溶液とを接触させるアルカリ処理工程をさらに行うことが望ましい。アルカリ成分は、樹脂素材の表面を分子レベルで溶解する機能を持ち、樹脂素材表面の脆化層を除去して官能基をより多く表出させることができる。したがってめっき被膜の付着性がさらに向上する。

【0029】

アルカリ成分としては、樹脂素材の表面を分子レベルで溶解して脆化層を除去できるものを用いることができ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどを用いる

10

20

30

40

50

ことができる。

【0030】

また2溶液には、さらに陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方が含まれていることが望ましい。

【0031】

オゾン溶液－紫外線照射処理工程により、樹脂素材の表面に $C=O$ 及び $C-OH$ から選ばれる少なくとも一方の官能基が存在していると考えられる。したがってアルカリ処理工程では、図1(A)、(B)に示すように、界面活性剤1は、表出する上記官能基にその疎水基が吸着すると考えられる。またアルカリ成分による脆化層の除去により表出した新たな官能基にも界面活性剤1が吸着する。

10

【0032】

そして無電解めっき工程では、界面活性剤が吸着した樹脂素材が触媒と接触される。すると、図1(C)に示すように、触媒2が上記官能基に吸着している界面活性剤1の親水基に吸着すると考えられる。

【0033】

そして触媒が十分に吸着している樹脂素材に対して無電解めっき処理を施すことにより、界面活性剤が官能基から外れるとともに金属が $C-O$ 基及び/又は $C=O$ 基と結合すると考えられ、付着性に優れためっき被膜を形成することができる。

【0034】

界面活性剤としては、 $C=O$ 及び $C-OH$ からなる少なくとも一方の官能基に対して疎水基が吸着しやすいものが用いられ、陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方が用いられる。陽イオン性界面活性剤及び中性界面活性剤では、めっき被膜が形成できなかったり、効果の発現が困難となる。陰イオン性界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム、ステアリル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸カリウムなどが例示される。また非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリエチレングリコールドデシルエーテルなどが例示される。

20

【0035】

界面活性剤とアルカリ成分とを含む第2溶液の溶媒としては、極性溶媒を用いることが望ましく、水を代表的に用いることができるが、場合によってはアルコール系溶媒あるいは水－アルコール混合溶媒を用いてもよい。また第2溶液をオゾン溶液－紫外線照射処理工程後の樹脂素材と接触させるには、樹脂素材を第2溶液中に浸漬する方法、樹脂素材表面に第2溶液を塗布する方法、樹脂素材表面に第2溶液をスプレーする方法などで行うことができる。

30

【0036】

第2溶液中の界面活性剤の濃度は、 $0.01 \sim 10 \text{ g/L}$ の範囲とすることが好ましい。界面活性剤の濃度が 0.01 g/L より低いとめっき被膜の付着性が低下し、 10 g/L より高くなると、樹脂素材表面に界面活性剤が会合状態となって余分な界面活性剤が不純物として残留するため、めっき被膜の付着性が低下するようになる。この場合には、前処理後に樹脂素材を水洗して余分な界面活性剤を除去すればよい。

【0037】

また第2溶液中のアルカリ成分の濃度は、 pH 値で12以上が望ましい。 pH 値が12未満であっても効果は得られるが、表出する上記官能基が少ないために、所定膜厚だけめっき被膜を形成するための時間が長大となってしまう。

40

【0038】

第2溶液と樹脂素材との接触時間は特に制限されないが、室温で1分以上とするのが好ましい。接触時間が短すぎると、官能基に吸着する界面活性剤量が不足してめっき被膜の付着性が低下する場合がある。しかし接触時間が長くなり過ぎると、 $C=O$ 及び $C-OH$ から選ばれる少なくとも一方の官能基が表出した層まで溶解して無電解めっきが困難となる場合がある。1～5分間程度で十分である。また温度は高い方が望ましく、温度が高いほど接触時間を短縮することが可能であるが、室温～ 60°C 程度で十分である。

50

【0039】

アルカリ処理工程は、アルカリ成分のみを含む水溶液で処理した後に界面活性剤を吸着させてもよいが、界面活性剤を吸着させるまでの間に再び脆化層が形成されてしまう場合があるので、第2溶液中に陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方とアルカリ成分とが共存する状態で行うことが望ましい。

【0040】

またオゾン溶液－紫外線照射処理工程の後にアルカリ処理工程を行うのが好ましいが、場合によってはオゾン溶液－紫外線照射処理工程とアルカリ処理工程を同時に行うことも可能である。この場合には、第1溶液と第2溶液の混合溶液を調製し、その混合溶液中に樹脂素材を浸漬して紫外線を照射する、又は混合溶液を樹脂素材表面にスプレーしつつあるいはスプレー後に紫外線を照射することで行う。この場合にはオゾン及び紫外線と樹脂素材表面との反応が律速となるので、処理時間は混合溶液中のオゾン濃度あるいは紫外線の強度などに応じて決められる。

【0041】

なおアルカリ処理工程後、水洗してアルカリ成分を除去する工程を行ってもよい。界面活性剤は官能基に強固に吸着しているので、水洗する程度では除去されず吸着した状態が維持されることがわかっている。したがって、本発明によって前処理された樹脂素材は、無電解めっき工程までに時間が経過しても効果が失われることがない。

【0042】

触媒としては、 Pd^{2+} など、従来の無電解めっき処理に用いられる触媒を用いることができる。触媒を樹脂素材の表面に吸着させるには、触媒イオンが溶解している溶液を付着素材の表面に接触させればよく、上記した第2溶液の接触と同様に行うことができる。また接触時間、温度などの条件も、従来と同様でよい。

【0043】

また無電解めっき処理の条件、析出させる金属種なども制限されず、従来の無電解めっき処理と同様に行うことができる。

【0044】

無電解めっき処理工程後の樹脂素材に、さらに電解めっきを施す電解めっき処理工程を行うことが望ましい。これにより金属光沢を付与することができ、意匠性が格段に向上する。

【0045】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0046】

(実施例1)

＜オゾン溶液－紫外線照射処理工程＞

図2に示すように、80ppmのオゾンを含むオゾン水溶液3を透明石英容器4に入れ、そこへABSから形成された樹脂基板5を浸漬した状態で、透明石英容器4の外部に配置された1kWの高圧水銀ランプ6から紫外線を照射した。紫外線の照射時間を1分、3分、5分、7分、10分の5水準とし、各時間の照射後に樹脂基板3を透明石英容器2から取り出した。

【0047】

＜アルカリ処理工程＞

次に、NaOHを50g/L溶解するとともに、ラウリル硫酸ナトリウムを1g/L溶解した混合水溶液を60℃に加熱し、そこへオゾン溶液－紫外線照射処理工程後の各樹脂基板を2分間浸漬して陰イオン性界面活性剤（ラウリル硫酸ナトリウム）を吸着させた。

【0048】

界面活性剤が吸着した各樹脂基板を引き上げ、水洗・乾燥後、3N塩酸水溶液に塩化パラジウムを0.1重量%溶解するとともに塩化錫を5重量%溶解し50℃に加熱された触媒溶液中に3分間浸漬し、次いでパラジウムを活性化するために、1N塩酸水溶液に3分

10

20

30

40

50

間浸漬した。これにより触媒が吸着した各樹脂基板を得た。

【0049】

その後、40℃に保温されたNi-P化学めっき浴中に触媒が吸着した各樹脂基板を浸漬し、10分間Ni-Pめっき被膜を析出させた。析出したNi-Pめっき被膜の厚さは各々0.5μmである。さらに硫酸銅系Cu電気めっき浴にて、各Ni-Pめっき被膜の表面に銅めっきを100μm析出させた。

【0050】

めっき被膜の形成後、70℃で2時間乾燥した。その後、得られためっき被膜に樹脂基板に達する切り込みを1cm幅で入れ、引張り試験機にてめっき被膜の付着強度をそれぞれ測定した。結果を表1に示す。

10

【0051】

(実施例2)

図3に示すように、80ppmのオゾンを含むオゾン水溶液3をステンレス容器7に入れ、そこへABSから形成された樹脂基板5と1kWの高圧水銀ランプ6とを浸漬し、樹脂基板5に紫外線を照射したこと以外は実施例1と同様にしてオゾン溶液-紫外線照射処理工程を行った。その後実施例1と同様にアルカリ処理工程を行い、同様にめっき被膜を形成し、付着強度をそれぞれ測定した。結果を表1に示す。

【0052】

(実施例3)

80ppmのオゾンを含むオゾン水溶液に代えて、80ppmのオゾンを含む硝酸を用いたこと以外は実施例1と同様にしてオゾン溶液-紫外線照射処理工程を行った。その後実施例1と同様にアルカリ処理工程を行い、同様にめっき被膜を形成し、付着強度をそれぞれ測定した。結果を表1に示す。

20

【0053】

(実施例4)

80ppmのオゾンを含むオゾン水溶液に代えて、80ppmのオゾンを含むエタノールを用いたこと以外は実施例1と同様にしてオゾン溶液-紫外線照射処理工程を行った。その後実施例1と同様にアルカリ処理工程を行い、同様にめっき被膜を形成し、付着強度をそれぞれ測定した。結果を表1に示す。

【0054】

(比較例1)

ABSから形成された樹脂基板3を、何も入っていない空の透明石英容器2に入れたこと以外は実施例1と同様にして、大気中で紫外線のみを照射する紫外線照射処理工程を行った。その後実施例1と同様にアルカリ処理工程を行い、同様にめっき被膜を形成し、付着強度をそれぞれ測定した。結果を表1に示す。

30

【0055】

(比較例2)

紫外線を照射しなかったこと以外は実施例1と同様にして、オゾン溶液のみで処理するオゾン処理工程を行った。その後実施例1と同様にアルカリ処理工程を行い、同様にめっき被膜を形成し、付着強度をそれぞれ測定した。結果を表1に示す。

40

【0056】

<評価>

【0057】

【表1】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|----------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| オゾン処理 | 有り | 有り | 有り | 有り | 無し | 有り |
| 紫外線処理 | 有り | 有り | 有り | 有り | 有り | 無し |
| 第 1 溶液溶媒 | 水 | 水 | 硝酸 | エタノール | — | 水 |
| 処理時間 | めっき被膜の付着強度 (kg/cm) | | | | | |
| 1 分 | 付着せず | 付着せず | 700 | 650 | 付着せず | 付着せず |
| 3 分 | 600 | 630 | 1300 | 1250 | 付着せず | 付着せず |
| 5 分 | 1100 | 1200 | 1450 | 1400 | 480 | 110 |
| 7 分 | 1250 | 1330 | 1530 | 1500 | 1150 | 300 |
| 10 分 | 1330 | 1450 | 1550 | 1530 | 850 | 600 |

10

【0058】

各実施例の方法によれば、比較例 1, 2 よりめっき被膜の付着強度が高いことが明らかであり、これはオゾン処理と紫外線処理を行った効果であることが明らかである。そして例えば処理時間 5 分のものどうしで比べると、比較例 1 と比較例 2 の付着強度を合計しても各実施例には及ばず、オゾン処理と紫外線処理の相乗効果が発現されていることが明らかである。

【0059】

また比較例 1 では長時間の紫外線照射によって付着強度が低下しているが、各実施例ではそのような不具合が防止されていることもわかる。

20

【0060】

さらに、実施例 3, 4 では実施例 1 に比べて高い付着強度を示し、オゾン溶液の溶媒として硝酸又はエタノールを用いることで処理時間を短縮することができることがわかる。

【0061】

【発明の効果】

すなわち本発明によれば、短時間の処理によって付着強度に優れためっき被膜を形成することができる。また長時間処理した場合にも付着強度が低下するのを抑制できるので、処理時間の精度を低くすることができ作業性が向上する。さらに樹脂素材表面を粗面化する必要がないので、高い金属光沢を有するめっき被膜を薄い膜厚で形成することができ、かつクロム酸などが不要となるので廃液処理も容易である。

30

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の推定される作用を示す説明図である。

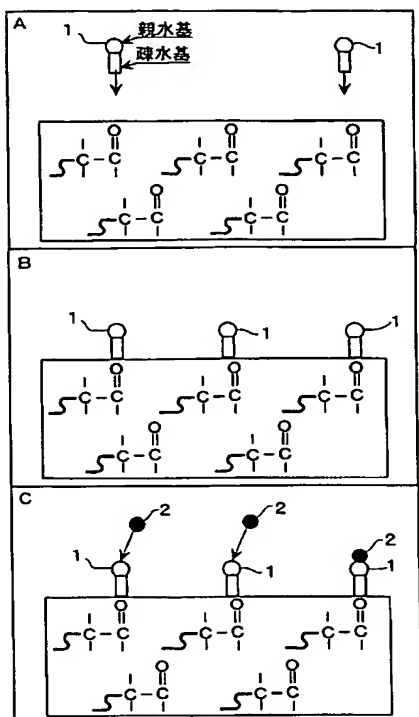
【図 2】実施例 1 におけるオゾン溶液－紫外線照射処理工程を示す説明図である。

【図 3】実施例 2 におけるオゾン溶液－紫外線照射処理工程を示す説明図である。

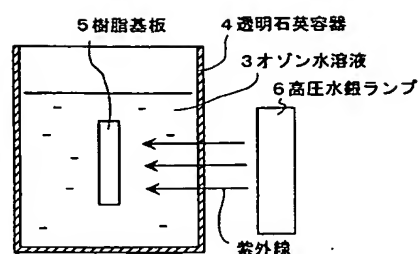
【符号の説明】

- | | | |
|-------------|----------|-------------|
| 1 : 界面活性剤 | 2 : 触媒 | 3 : オゾン水溶液 |
| 4 : 透明石英容器 | 5 : 樹脂基板 | 6 : 高圧水銀ランプ |
| 7 : ステンレス容器 | | |

【図 1】



【図 2】



【図 3】

